

# 異種金属イオンの添加によるアノード酸化ジルコニア膜の 高静電容量化に関する研究

## 学位論文内容の要旨

近年、携帯電話やパソコンなどの通信用電子機器の市場は飛躍的に成長してきており、それにともない各種電子部品の需要が増加してきている。キャパシタは電子機器に不可欠な電子部品の一つであるが、その中でも特に、タンタルのアノード酸化皮膜を誘電体とするタンタル電解キャパシタは、小型大容量であり、良好な電気的特性を示すとともに耐久性や信頼性にも優れるため、広く用いられている。しかし、タンタルの資源量は需要に対して十分ではなく、価格安定性に問題がある。実際に、2000年には携帯電話の急速な普及にともない、タンタル電解キャパシタの需要が増大した結果、タンタルの価格が高騰した。このような点から、タンタル電解キャパシタの代替となる、汎用元素を材料とする新規電解キャパシタの開発が望まれている。

ジルコニウムは、結晶性のアノード酸化皮膜を高い電流効率で生成する数少ないバルブ金属の一つである。生成皮膜は主に単斜晶のジルコニアからなり、その比誘電率はタンタルのアノード酸化皮膜と比較すると同等以下である。しかし、高温安定相である正方晶や立方晶のジルコニアの比誘電率は、単斜晶のものと比較して大きいことが知られているため、異種元素の添加により皮膜の結晶構造を変化させることができれば、誘電率の増大により高静電容量化を達成できる可能性がある。本研究においては、タンタル電解キャパシタの代替となる電極および誘電体材料の創成を目指し、異種元素添加によるジルコニウムアノード酸化皮膜の高静電容量化を目的とした。

本論文は第1章から第7章までで構成されており、以下に各章の概要を示す。

第1章では、まず各種のバルブ金属に生成するアノード酸化皮膜、およびそれを誘電体として用いる電解キャパシタについて基礎的事項をまとめた。また、資源量や価格安定性の点からタンタル以外の金属を電極材料とする新規電解キャパシタの必要性を述べ、その解決法としてジルコニウム合金を選択した理由とともに本研究の目的を明確にした。

第2章では、高温安定相ジルコニアの安定化元素として最もよく用いられている元素であるイットリウムを選択し、種々組成のZr-Y合金のアノード酸化による高温安定相ジルコニアの生成と、それに伴う静電容量の増大を試みた。高静電容量の電解キャパシタを得るには、比誘電率を増大させるだけではなく、耐電圧1Vあたりの皮膜厚さであるformation ratioを減少させる必要がある。しかし、イットリウムを添加した場合、大きい比誘電率を示す正方晶ジルコニアからなるアノード酸化皮膜が生成したにもかかわらず、それと同時に皮膜厚さも増大するため、静電容量はほとんど増大しなかった。

第3章では、合金元素としてシリコンを16 at.%添加したジルコニウムを種々の電圧でアノード酸化し、生成皮膜の構造および誘電的性質を調査するとともに、これらの関係を検討した。Zr-Y系

合金の場合とは異なり、ジルコニウムアノード酸化皮膜の静電容量はシリコンの添加により増大した。また、これは皮膜の外層が結晶化する高いアノード酸化電圧において特に顕著であった。また、Zr - 16 at.% Si 合金試料における比誘電率は Zr 試料と同等であるため、静電容量の増大は皮膜厚さの減少によるものであることが示された。皮膜外層の結晶化に際し、結晶性酸化物相とシリコンリッチなアモルファス相への 2 相分離が起こり、シリコンが濃縮したアモルファス酸化物相の存在が皮膜厚さ減少の要因となることが示唆された。

第 4 章では、Zr - Si 合金の組成を最適化し、静電容量のさらなる増大を試みた。アノード酸化皮膜の静電容量は合金組成依存性を示し、10 at.% のシリコン濃度において最大となることが明らかになった。この組成では、Zr 試料に比べ比誘電率が増大するとともに、結晶化による顕著な皮膜厚さの減少が静電容量を増大させる要因であることが示された。

第 5 章では、シリコンと同様に平衡状態でジルコニアへほとんど固溶せず、2 相分離した酸化皮膜の生成により静電容量の増大が期待できる添加元素として、アルミニウムを選択した。アルミニウムの添加により、ジルコニウムアノード酸化皮膜の静電容量は増大し、11 at.% の添加量において最も静電容量が増大した。アルミニウム添加による静電容量の増大は、比誘電率の増大の寄与が大きいことも明らかとなった。

第 6 章では、第 2 章～第 5 章の結果を踏まえ、ジルコニウム合金に生成するアノード酸化皮膜の誘電的性質に及ぼす添加元素の影響について総合的に考察し、高容量キャパシタ材料の設計指針について議論した。バルブ金属に生成するアノード酸化皮膜において、比誘電率の大きい酸化物は一般に、formation ratio も大きくなる傾向がある。この傾向にしたがい、Zr - Y 合金では、比誘電率の大きい正方晶のジルコニア単相からなるアノード酸化皮膜が生成したものの、formation ratio が同時に増大するため、静電容量の大幅な増大は達成できなかった。一方、シリコンおよびアルミニウムの添加により酸化皮膜の静電容量は大きく増大し、それぞれ約 10 at.% の添加量ではタンタルアノード酸化皮膜の静電容量に匹敵した。これらの試料のアノード酸化皮膜は、正方晶ジルコニア単相ではなくアモルファス相が混在しており、それぞれが比誘電率の増大および膜厚の減少という役割を担うことにより静電容量が増大することが示唆された。以上の結果から、それぞれ役割の異なる 2 相が共存した酸化物膜の形成を促す合金設計が、アノード酸化皮膜の静電容量の増大に効果的であるという指針を提案した。

第 7 章では、本研究の内容を総括した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 幅 崎 浩 樹  
副 査 教 授 安 住 和 久  
副 査 准教授 伏 見 公 志

学 位 論 文 題 名

## 異種金属イオンの添加によるアノード酸化ジルコニア膜の 高静電容量化に関する研究

近年、携帯電話やパソコンなどの通信用電子機器の市場は飛躍的に成長してきており、それにともない各種電子部品の需要が増加してきている。キャパシタは電子機器に不可欠な電子部品の一つであるが、その中でも特に、タンタルのアノード酸化皮膜を誘電体とするタンタル電解キャパシタは、小型大容量であり、良好な電気的特性を示すとともに耐久性や信頼性にも優れるため、広く用いられている。しかし、タンタルの資源量は需要に対して十分ではなく、価格安定性に問題がある。実際に、2000年には携帯電話の急速な普及にともない、タンタル電解キャパシタの需要が増大した結果、タンタルの価格が高騰した。このような点から、タンタル電解キャパシタの代替となる、汎用元素を材料とする新規電解キャパシタの開発が望まれている。

ジルコニウムは、結晶性のアノード酸化皮膜を高い電流効率で生成する数少ないバルブ金属の一つである。生成皮膜は主に単斜晶のジルコニアからなり、その比誘電率はタンタルのアノード酸化皮膜と比較すると同等以下である。しかし、高温安定相である正方晶や立方晶のジルコニアの比誘電率は、単斜晶のものと比較して大きいことが知られているため、異種元素の添加により皮膜の結晶構造を変化させることができれば、誘電率の増大により高静電容量化を達成できる可能性がある。本研究においては、タンタル電解キャパシタの代替となる電極および誘電体材料の創成を目指し、異種元素添加によるジルコニウムアノード酸化皮膜の高静電容量化を目的とした。

第1章では、まず各種のバルブ金属に生成するアノード酸化皮膜、およびそれを誘電体として用いる電解キャパシタについて基礎的事項をまとめた。また、資源量や価格安定性の点からタンタル以外の金属を電極材料とする新規電解キャパシタの必要性を述べ、その解決法としてジルコニウム合金を選択した理由とともに本研究の目的を述べた。

第2章では、高温安定相ジルコニアの安定化元素として最もよく用いられている元素であるイットリウムを選択し、種々組成の Zr-Y 合金のアノード酸化による高温安定相ジルコニアの生成と、それに伴う静電容量の増大を試みた。高静電容量の電解キャパシタを得るには、比誘電率を増大させるだけでなく、耐電圧 1 V あたりの皮膜厚さである formation ratio を減少させる必要がある。しかし、イットリウムを添加した場合、大きい比誘電率を示す正方晶ジルコニアからなるアノード酸化皮膜が生成したにもかかわらず、それと同時に皮膜厚さも増大するため、静電容量はほとんど増大しないことを明らかにした。

第3章では、合金元素としてシリコンを16原子パーセント添加したジルコニウムを種々の電圧でアノード酸化し、生成皮膜の構造および誘電的性質を調査するとともに、これらの関係を検討した。Zr-Y系合金の場合とは異なり、ジルコニウムアノード酸化皮膜の静電容量はシリコンの添加により増大した。また、これは皮膜の外層が結晶化する高いアノード酸化電圧において特に顕著であった。また、Zr-16原子パーセントSi合金試料における比誘電率はZr試料と同等であるため、静電容量の増大は皮膜厚さの減少によるものであることが示された。皮膜外層の結晶化に際し、結晶性酸化物相とシリコンリッチなアモルファス相への2相分離が起こり、シリコンが濃縮したアモルファス酸化物相の存在が皮膜厚さ減少の要因となることが示唆された。

第4章では、Zr-Si合金の組成を最適化し、静電容量のさらなる増大を試みた。アノード酸化皮膜の静電容量は合金組成依存性を示し、10原子パーセントのシリコン濃度において最大となることが明らかになった。この組成では、Zr試料に比べ比誘電率が増大と皮膜厚さの減少が静電容量を増大させる要因であることが示された。

第5章では、シリコンと同様に平衡状態でジルコニアへほとんど固溶せず、2相分離した酸化皮膜の生成により静電容量の増大が期待できる添加元素として、アルミニウムを選択した。アルミニウムの添加により、ジルコニウムアノード酸化皮膜の静電容量は増大し、11原子パーセントの添加量において最も静電容量が増大した。アルミニウム添加による静電容量の増大は、比誘電率の増大の寄与が大きいことも明らかとなった。

第6章では、ジルコニウム合金に生成するアノード酸化皮膜の誘電的性質に及ぼす添加元素の影響について総合的に考察し、高容量キャパシタ材料の設計指針について議論した。バルブ金属に生成するアノード酸化皮膜において、比誘電率の大きい酸化物は一般に、formation ratioも大きくなる傾向がある。しかし、本研究において、ジルコニウムにシリコンおよびアルミニウムを添加することにより、酸化皮膜の比誘電率の増大とformation ratioの減少が達成できた。これらの試料のアノード酸化皮膜は、正方晶ジルコニア単相ではなくアモルファス相が混在しており、それぞれが比誘電率の増大および膜厚の減少という役割を担うことにより静電容量が増大することが示唆された。以上の結果から、それぞれ役割の異なる2相が共存した酸化物膜の形成を促す合金設計が、アノード酸化皮膜の静電容量の増大に効果的であるという指針を提案した。

第7章では、本研究の内容を総括した。

これを要するに、著者は結晶性アノード酸化皮膜を形成するジルコニウム系合金に着目し、結晶性酸化物とアモルファス酸化物が共存した複合構造の誘電体皮膜を形成することで、誘電体酸化膜の高容量化に成功し、現在広く利用されているタンタル電解キャパシタと同等以上の高容量キャパシタを汎用金属で実現可能であることを示し、新規な高容量誘電体アノード酸化皮膜の設計指針を提案した。この成果は稀少金属を用いない新規電解キャパシタの開発に貢献すること大である。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。